

DERWENT- 1976-56816X
ACC-NO:
DERWENT- 197630
WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Fluoride free, casting flux - comprising carbon and oxides
of silicon, calcium, aluminium, alkali metals, boron
manganese and iron

PATENT-ASSIGNEE: SAKAI KAGAKU KOGYO KK[SAKI]

PRIORITY-DATA: 1974JP-0140799 (December 7, 1974)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 51067227	A June 10, 1976	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): B22D011/00, B22D027/18

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 51067227A

BASIC-ABSTRACT:

The flux consists of (by wt.), in molten state 30-60% SiO₂, 2-40% CaO, 1-28% Al₂O₃, 1-15% alkali metal oxides, 7-18% B₂O₃, 5-15% MnO, 1-5% FeO and 0-17% C. Fluoride, which has been used as an additive to a flux for ~~casting~~ mould of steel, aggravates the operational environment by evaporating silicon tetrafluoride in the reaction with silicate substances, and also, in continuous casting, dissolves the sec. cooling water for the steel ingot withdrawn from the casting mould to increase F ion concn. of the cooling water and to change its pH value, thus damaging of the continuous casting machine.

TITLE- FLUORIDE FREE CAST FLUX COMPRISE CARBON SILICON CALCIUM
TERMS: ALUMINIUM ALKALI METAL BORON MANGANESE IRON

DERWENT-CLASS: M22 P53

CPI-CODES: M22-G; M22-G03A;

[Handwritten signature and scribbles]
Cur h

Patent application

To the Director-general of the Patent Agency

7 December 1974

1. Title of invention

Casting Flux

2. Inventor:

Name: Tetsuji Iuchi

Address: 1-104 Ikawatani Jutaku, 766 Befu Okuhata, Ikawatani-cho, Tarumi-ku, Kobe

Name: Shiro Honda

Address: 13-28 Shinryodai 7-chome, Tarumi-ku, Kobe

3. Applicant for Patent

Name: Sakai Chemical Industry Co., Ltd

Address: 1-26 Oike-cho 3-chome, Suma-ku, Kobe-shi, Hyogo Prefecture 654

Tel. 078 (732) 7121

Representative: Hiroyuki Tsuchihashi

[Stamp: Method examined]

4. Documents attached

(1) Specifications 1 set

(3) Copy of Application 1 set

¹⁹ JAPAN PATENT AGENCY

PATENT GAZETTE

¹¹ Publication Number 51-67227

⁴³ Publication date: 10th June 1976

²¹ Patent Application Number: 49-140799

²² Date of Application: 7 December 1974

Examination requested: Not requested

(Total 4 pages)

Internal Agency Serial Numbers:

6441 39

6769 39

⁵² Japanese Classification

11 B1

11 B091

⁵¹ Int Cl.²

B 22 D 27/18

B 22 D 11/00

Specifications

1. Title of the invention

Casting Flux

2. Claims

A casting flux for steel, such casting flux consisting of a matrix, a flux and a slag conditioning agent, whose chemical composition represented in wt% is as follows:

Chemical composition	wt%
SiO ₂	30 - 60
CaO	2 - 40
Al ₂ O ₃	1 - 28
Oxides of alkali metals	1 - 15
B ₂ O ₃	7 - 18
MnO	5 - 15
FeO	1 - 5
C	0 - 17

3. Detailed description of the invention

This invention relates to a flux that is added to the mould when steel is being cast.

Hitherto, when steel was cast, an additive that consisted of a natural or synthetic silica ternary system consisting of SiO₂-CaO-Al₂O₃ to which flux, and carbon powder as the slag conditioning agent were added was employed as a flux, but when this was added to the mould, it quickly became a molten flux and covered the surface of the molten steel and prevented oxidation and prevented the scape of the radiant heat from the molten steel, thus preventing the rapid solidification of the molten steel. Moreover the molten flux is employed in order to promote the dissolution of the non-metallic oxide material or scum that floats from within the molten steel and which then floats to between the casting mould and the casting providing a lubricating action and to prevent the development of defects in the surface of the cast slab.

However, fluorides are employed as indispensable constituent elements of such fluxes of the prior art, and the disadvantages of the use of such fluorides are now explained.

The fluorides react with the silicates which results in the evaporation and dispersal of silicon tetrafluoride, which degrades the work environment and also increases the level of F ions in the cooling water when it dissolves in the

secondary cooling water that is employed to cool the cast slab that has been extracted from the casting moulds in continuous casting, and by changing the pH of the cooling water, causes serious damage to the continuous casting machine.

The casting flux envisaged by the present invention was perfected as a result of experiments intended to provide a flux that would be as effective as or more effective than the fluxes of the prior art, but with out the use of such deleterious fluorides.

Thus the casting flux for steel envisaged by the present invention employs oxides of the alkali metals (hereinafter shown as R_2O) in place of the fluorine compounds, and also employs B_2O_3 , MnO and FeO , and in a molten state, the chemical composition of the flux envisaged by the present invention is SiO_2 30 wt% to 60 wt%, CaO 2 wt% to 40 wt%, Al_2O_3 1 wt% to 28 wt%, R_2O 1 wt% to 15 wt%, B_2O_3 7 wt% to 18 wt%, MnO 5 wt% to 15 wt%, FeO 1 wt% to 5 wt% and C 0 wt% to 17 wt%.

The method of manufacture of the casting flux envisaged by the present invention is to add alkali metal oxides as a flux and manganese carbonate, manganese oxide or [ferromanganese?] as a source of Mn to the ternary SiO_2 - CaO - Al_2O_3 silicate system, and then to add iron oxide and borates, and if necessary carbonaceous matter, in order to prepare a flux possessing the chemical composition described above.

The silicate matrix employed is alumina cement or limestone, and according to circumstances fly ash, Portland cement, wollastonite, basalt, glass, anhydrous sodium silicate, blast furnace slag or *shirasu*¹. Moreover, alkali metal oxides are used as the flux, with sodium carbonate and potassium carbonate being commonly used. Fe_2O_3 and Fe_3O_4 and so forth are undesirable as the iron oxides for the manufacture of flux, but scale and FeO may be added.

Anhydrous borax and glass powder containing B_2O_3 are effective as the borates.

Graphite powder and coke and so forth may be employed as the carbonaceous matter.

Such mixtures may be ground, and may then be supplied in the form of powder, particles or granules.

¹ Variety of volcanic ash sand from Southern Japan

The casting flux envisaged by the present invention derived in the manner may be employed with ordinary cast slab, but is particularly effective when employed with cast slab derived from continuous casting.

This is now explained in further detail.

The casting flux envisaged by the present invention possesses a softening point of between 950° C and 1200° C, high temperature viscosity of 1 to 30 poise at 1300° C, 0.3 to 8 poise at 1400° C and 0.1 to 5 poise at 1500° C, and melts rapidly, with a melting speed of not more than 20 seconds at 1300° C for a Seger cone.

It is known that, when a flux intended for continuous casting is added to the mould, the flux promptly forms slag and exerts a lubricating effect between the mould and the cast slab, and that the softening point of the flux should be not more than 1200° C in order to improve the level of cleanliness and improve the quality of the cast slab, and the present invention is highly effective in reducing the melting point because it contains R_2O , B_2O_3 , MnO and FeO as fluxing agents.

Moreover, because the high temperature viscosity of the flux envisaged by the present invention falls within the range described above, the amount of the flux that flows to the boundary surface between the continuous casting mould and the cast slab is appropriate and it provides a good lubricant effect.

If the flux is highly viscous and 30 poise or higher at 1300° C, its lubricating effect is greatly impaired and the scum and non-metallic inclusions are absorbed. On the other hand, if the viscosity is low, being not more than 1 poise at 1300° C, the flow of flux between the casting mould and the cast slab is very great, the cooling effect in a water-cooled casting mould is uneven, and thermal strain can lead to cracking. Moreover, vertical vibration of the casting slab can cause surface defects such as oscillation marks laterally across the surface of the cast slab to deepen.

However, because the R_2O , MnO and FeO and so forth as envisaged by the present invention are basic, they break down the mesh structure of the silicates and act to greatly reduce the viscosity, while increasing the amount of B_2O_3 that is added is also known to have the effect of reducing the viscosity significantly.

Consequently, by adjusting the amounts of these viscosity reducing agents that are added, the casting flux envisaged by the present invention can both increase the cleanliness of the steel and improve the surface of the cast slab.

Moreover, the alkali metal oxides, manganese carbonate, manganese oxide, [ferromanganese?], borates and iron oxides and so forth that form the flux

envisaged by the present invention are dispersed or activated at melting temperature and melt very evenly, and readily break up the mesh structure of the silicates and are in excellent state for the formation of slag. This effect is particularly evident among the alkali metal oxides and the borates.

When this casting flux envisaged by the present invention is added to steel, it quickly flows to the boundary surface between the casting mould and the steel after it has melted and provides a good lubricating effect, and thus is considered to be effective in preventing defects such as slag residues from the mould and so forth.

The most significant aspects of the casting flux envisaged by the present invention are the high temperature properties of the flux as described above, namely the softening point, viscosity and slag forming properties, and that alkaline metal oxides, B_2O_3 , MnO and FeO are combined simultaneously as agents to adjust these properties instead of the fluoride adjusting agents that were formerly employed.

Next, the ranges of each of the chemical constituents of the casting slag are explained.

The alkali metal oxides are employed as components that reduce the softening point and that accelerate the formation of slag, but these effects are not adequately expressed if not more than 1% of the alkali metal oxides is used. However, a substantially equilibrium state is reached at 15% or greater, and there is little effect from increments, while on the contrary, alkali metal vapour may be generated during casting from the flux or the alkali may dissolve into the cooling water during cooling, both of which phenomena are undesirable.

B_2O_3 is added principally in order to reduce the viscosity, and not less than 7% is required in order to achieve the appropriate viscosity for a continuous casting flux, as explained above. However, if in excess of 18% of B_2O_3 is added, the addition of the boron may increase the hardness of the steel, according to the type of steel, which may be undesirable. B_2O_3 is also effective in reducing the softening point and in promoting the formation of slag, and if added in an amount of between 7% and 18% possesses a supplementary effect to that of the alkali metal oxides.

MnO , FeO and B_2O_3 together have the effect of reducing the viscosity of the flux, and because the addition of boron to the steel may limit the amount of B_2O_3 used, a minimum of 5% of MnO and 1% of FeO may be required in order to achieve the appropriate viscosity. However, if in excess of 15% MnO and in excess of 5% FeO is added, the reduction in viscosity is slight, and greater amounts of these substances should not be added due to the possibility of reactions with active metals in the molten steel.

This casting flux envisaged by the present invention and so on may of course be used with smaller cast ingots such as blooms and billets.

The casting flux envisaged by the present invention containing no fluorides does not generate any SiF_4 gas whatsoever, which is good for the work environment, and it is also significant that there is no elution of F ions into the secondary cooling water and that damage to the continuous casting machine due to variation in the pH is prevented.

Next, a practical embodiment of the present invention is described.

Practical embodiment

Synthetic wollastonite was used as the silicate substance, quicklime and blast furnace slag were used as basic substances with a basicity of $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.95$, and to these were added anhydrous sodium carbonate and also manganese dioxide and anhydrous borax as alkali metal oxides, in order to prepare a flux for the continuous casting of blooms. The chemical composition of the continuous casting flux so prepared was as follows:

Chemical composition	wt%
SiO_2	36.3
CaO	34.2
Al_2O_3	4.6
Oxides of alkali metals	5.7
FeO	3.5
MnO	6.2
B_2O_3	7.1

The high temperature melting and powder properties of this flux were as follows.

Melting point: 1010°C	Pour point: 1040°C
High temperature viscosity ($^\circ\text{C}$)	1300 1400 1500
Viscosity - poise	3 2 1
Speed of slag formation from Seger cone	
Temperature ($^\circ\text{C}$)	1300 1200 1100
Speed - seconds	13 18 35
Specific surface area (air flow method)	$1400\text{ cm}^2/\text{g}$
Bulk density	1.68 g/cc

Good results were obtained with when continuous casting was performed by employing a 240×240 cross section casting mould with SD material and employing this casting flux.

Applicant: Sakai Chemical Industry Co., Ltd
1-26 Oike-cho 3-chome, Suma-ku, Kobe-shi



特 許 願

① 日本国特許庁

公開特許公報

特許庁長官

殿

1. 発明の名称 **チークンウヨウ 鋳造用フラックス**

2. 発明者

〒104 東京都中央区伊豆町1-10-4
伊豆町1-10-4
井 内 啓 二 (ほか1名)

3. 特許出願人

郵便番号 654-0000 TEL. 078 (727) 1111
住 所 (住所) 兵庫県神戸市須磨区大池町5丁目1番26号
氏 名 (氏名) サカイカガコウギョウ
坂井化学工業株式会社
代表者 榎 橋 博 行

4. 添付書類の目録

- | | |
|-----------|-------|
| (1) 明 細 書 | 1 通 |
| (2) 図 面 | 1 通 |
| (3) 願書副本 | 1 通 |
| (4) () | () 通 |

① 特開昭 51-67227

④ 公開日 昭51. (1976) 6.10

② 特願昭 49-140799

② 出願日 昭49. (1974) 12. 7

審査請求 未請求 (全4頁)

庁内整理番号

6441 39
6769 39

⑤ 日本分類

11 B1
11 B091

⑤ Int. Cl²

B22D 27/18
B22D 11/00

明 細 書

1. 発明の名称

鋳造用フラックス

2. 特許請求の範囲

基材、融剤、酸化調整剤から構成され、溶融状態での化学組成が重量%で下記の範囲にある鋼の鋳造用フラックス。

化学組成物

重量 %

SiO ₂	30 ~ 80
CaO	2 ~ 40
Al ₂ O ₃	1 ~ 28
アルカリ金属塩化物	1 ~ 18
B ₂ O ₃	7 ~ 18
MnO	5 ~ 15
FeO	1 ~ 5
C	0 ~ 17

発明の詳細な説明

本発明は鋼の鋳造時に鋳型に添加するフラックスに関するものである。

従来、鋼の鋳造に際して、フラックスとしてはB₂O₃-CaO-Al₂O₃三元系の天然あるいは合成珪酸塩物質に融剤、酸化調整剤として炭素粉より構成される添加剤を用いるが、これらは鋳造用の鋳型内に添加されるとすみやかに溶融ガラス状となり溶鋼の表面を被覆して酸化を防止した溶鋼からの放射熱を遮断して溶鋼の急速凝固を防止する。さらに溶融ガラス液体は溶鋼中より浮上してくるスカム又は非金属酸化物を捕捉溶解するものであり、鋳型と鋳片との隙間に流入して潤滑作用を行い鋳塊表面の欠陥を防止することを目的として使用されている。

しかしながら従来の、フラックスは弗化物が不可欠の構成物質として使用されてきたことから、種々の弊害があることが解明された。

すなわち弗化物が珪酸塩物質と反応することにより四弗化珪素が揮散して、作業環境を悪化させるうえ連続鋳造の場合は鋳型より引抜かれた鋳塊を冷却する二次冷却水に溶解して、冷却水のpHが

ン濃度を高めたり、また冷却水のPHを変動させて連铸機を損傷するという重大な弊害をもたらすものである。

本発明による鑄造用フラックスはこれ等の弊害となる弗化物を含有せず従来フラックスと同様及びそれ以上の作用効果を発揮せしめることを目的として試作を行いこれに成功したものである。

すなわち、本発明の鋼の鑄造用フラックスは弗化物の代りに化学成分としてアルカリ金属弗化物（以下 R_2O と表示する）、 B_2O_3 、 MnO 、 FeO を使用するものであり、溶融状態での化学組成が重量%で SiO_2 50～60、 CaO 2～40、 Al_2O_3 1～28、 R_2O 1～15、 B_2O_3 7～18、 MnO 5～15、 FeO 1～5、 0.0 ～17よりなるものである。

本発明の鑄造用フラックスの製造方法としては SiO_2 - CaO - Al_2O_3 三元系珪酸塩物質に融剤となるアルカリ金属弗化物と炭酸マンガ、酸化マンガあるいは鉄マン等を MnO の供給源として添加し、さらに酸化鉄及び珪酸塩を加え、必要に応じて炭素質物質を前記化学組成となるように調整し添加する。

5 ボイズあり、ゼーゲル線による溶解速度が1300℃で20秒以下ですみやかに溶解するものである。

連続鑄造用フラックスは鑄型内へ添加されるとすみやかにスラグ化して鑄型と鑄片との間の潤滑作用を行い、鋼の清浄度を高め鑄肌改善の働きを発揮せしめるためにその軟化点は1300℃以下にあることが必要である事を知見したが、本発明によるフラックスは融剤として R_2O 、 B_2O_3 、 MnO 、 FeO から成っているために、かかる軟化点を低下させる効果がきわめてすぐれている。

また本発明のフラックスの高温時の粘性が前述の如き粘度範囲にあるために連続鑄造鑄型と鑄片との界面への流入消費が適度であり良好な潤滑作用を行うものである。

フラックスの粘度が1300℃で30ボイズ以上の高粘度になると極端に潤滑作用を阻害し、スカム、非金属介在物の吸収効果がおちる。反対に1300℃で1ボイズ以下の低粘度になると鑄型と鑄片界面への流入が大変多くなり、水冷鑄型での冷却効果が不均一となり熱歪みによるワレにつながる。又水冷鑄型の上下振動に起因する鑄片表面の横方向に発生するくぼみ（オツシレーションマーク）

高材の珪酸塩物質としては、フライアッシュ、ポルトランドセメント、珪灰石、玄武岩、ガラス、無水珪酸ソーダ、高炉塵、シラスなどを場合によつてはアルミナセメント、石灰石が使用される。また、融剤はアルカリ金属弗化物を使用し炭酸ソーダ及び炭酸カリなどが一般的に使用される。酸化鉄として Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 などは酸化性フラックスを作るので好ましくなく、スケールなど FeO で添加するのが好ましい。珪酸塩としては無水珪砂あるいは B_2O_3 を含有するガラス粉も有効である。炭素質物質としては黒鉛粉末、コークス粉等を使用する。

これらの混合物は粉砕後粉状、粒状あるいは塊状に成型して供せられる。

かくして得られる本発明の鑄造用フラックスは普通用途にも使用されるが特に連続鑄造に際しすぐれた作用効果を発揮する。

この場合について更に詳しく説明する。

本発明の鑄造用フラックスは軟化点950℃～1200℃で高温粘性が1300℃で1～30ボイズ、1400℃で0.5～8ボイズ、1500℃で0.1～

5 が深くなり表面欠陥の原因となる。

ところが本発明の R_2O 、 MnO 、 FeO 等は塩基性弗化物であることから珪酸塩の網目構造を切断して粘度を低下する働きが顕著であり、又 B_2O_3 も添加量の増加と共に少なからず粘度を低下させる作用を有することを知見した。

従つてかかる粘度低下剤を調整添加することによつて、本発明の鑄造用フラックスは鋼の清浄度を高めると共に鑄肌の改善に大いに効果を発揮するものである。

さらに本発明の融剤であるアルカリ金属弗化物、炭酸マンガ、酸化マンガ、鉄マン、珪酸塩類及び酸化鉄等は高温で分散ないしは活性化され容易に珪酸塩の網目構造を切断して溶化性において良好な状態にあり、均一溶解性に富むものである。特にアルカリ金属弗化物及び珪酸塩はこの効果が顕著である。

このように本発明の鑄造用フラックスは鑄型に添加されてすみやかに溶解後鑄型と鑄片との界面へ流入して良好な潤滑作用を行い鑄片表面へのノロカミなどの欠陥を防止するのに効果的であることが判明した。

本発明における鋳造用フラックスにおいて最も留意した点は前述の如き高温特性即ち軟化点、粘度、溶化性に注目しこれら物性の調整剤として従来用いられてきた弗化物の代りにアルカリ金属燐化物 B_2O_3 、 MnO 、 FeO を同時に組合せて配合した点にある。

今これ等成分の各々の使用範囲について述べる。

アルカリ金属燐化物は軟化点の低下及び溶化を速める成分として有効に作用するが、1%以下ではその効果が充分ではない。しかし15%以上ではほぼ平衡状態に達し増量の効果は余りなく反対に鋳造中フラックスからアルカリ蒸気が発生したりあるいは冷却工程でアルカリが冷却水へ溶解したりして望ましくない。

B_2O_3 は主として粘度の低下を目的に添加するが先述した連続鋳造用フラックスとしての適性粘度を得るには7%以上必要である。しかし18%を越えると兩種によつてはボロンの添加によつて鋼の硬度が増大するので望ましくない。

B_2O_3 は又軟化点の低下及び溶化の促進作用もあり、7~18%の範囲でアルカリ金属燐化物の補助

的作用をも行うものである。

MnO 、 FeO は B_2O_3 と相まつてフラックスパウダーの粘度低下作用をなし、鋼へのボロン添加によつて B_2O_3 量が制限されるので、適性粘度を得るために最低 MnO は5%、 FeO は1%必要である。しかし MnO は15%、 FeO は5%を越えると粘度の低下率が小さくなり又溶鋼の活性金属と反応することがあるのでそれ以上の添加はさなければならぬ。

このような本発明の鋳造用フラックスはスラブは勿論ブルーム、ピレットの小型铸片の連続鋳造にも使用し得るものである。

又本発明による弗化物を含有しない鋳造用フラックスによつて SiF_4 ガスの発生は皆無となり作業環境は良好となり、又二次冷却水への F^- イオンの溶出はなく、 PH 変動による鋳造機の損傷が妨げられたことは重要である。

次に本発明の実施例を述べる。

実施例

造模造物質として合成珪灰石、塩基性物質として生石灰、高炉滓を用い塩基度 $CaO/SiO_2 = 0.95$ とし、これにアルカリ金属燐化物として無水炭酸

ソーダ、さらに二酸化マンガ、無水硼砂を用いてブルーム用連続鋳造フラックスを調整した。かくして得られた連続鋳造用フラックスの化学組成は次の通りであつた。

化学組成	重量%
SiO_2	55.3
CaO	34.2
Al_2O_3	4.6
アルカリ金属燐化物	5.7
FeO	3.5
MnO	6.2
B_2O_3	7.1

また、このフラックスの高温熔融特性及び粉末特性は次の通りであつた。

軟化点	1010℃	流動点	1040℃	
高温粘度	温度℃	1500	1400	1300
	粘着ボイズ	3	2	1
ゼーゲル値による溶化速度				
	温度℃	1300	1200	1100
	速度秒	15	18	35
比表面積(空気透過法)	1400 cm ² /g			
かさ比重	1.58 g/cc			

このフラックスパウダーを铸型断面 240 × 240 の铸型サイズで $B-D$ 材の連続鋳造を行い好成績を得た。

出願人

神戸製鋼株式会社
3741番26号
板橋区板橋

前記以外の発明者

タルミクシンリヨウダイ

神戸市垂水区神磯台7丁目13 - 28

ホシダシロウ

本田 士郎

特開昭51-67227(4)